

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-126694

(43)Date of publication of application : 07.05.2003

(51)Int.Cl.

B01J 23/63

B01D 53/94

B01J 23/56

(21)Application number : 2001-327772

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 25.10.2001

(72)Inventor : NISHIMURA AKIRA  
KANAZAWA TAKAAKI

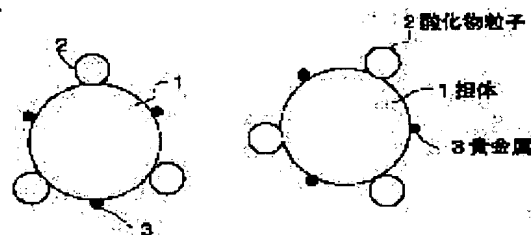
## (54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit a grain growth of a noble metal particle and to enhance durability.

SOLUTION: The catalyst for cleaning exhaust gas is constituted by a carrier 1 comprising a CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> combined oxide; an oxide particle of at least one kind of metal selected from Al, Ni and Fe carried on the carrier 1; and a noble metal 3 carried on the carrier 1.

A movement of the noble metal 3 is inhibited by the oxide particle 2 and a grain growth of the noble metal 3 is inhibited.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-126694

(P 2003-126694 A)

(43) 公開日 平成15年5月7日 (2003. 5. 7)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A 4D048
B 0 1 D 53/94			Z A B 4G069
B 0 1 J 23/56	Z A B	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
			1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-327772 (P2001-327772)

(22) 出願日 平成13年10月25日 (2001. 10. 25)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 西村 彰

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(72) 発明者 金沢 孝明

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動

車株式会社内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

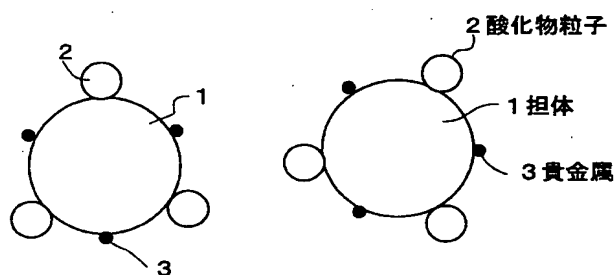
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 貴金属粒子の粒成長を抑制し、耐久性を向上させる。

【解決手段】  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  複合酸化物よりなる担体 1 と、担体 1 に担持された Al, Ni, 及び Fe から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子 2 と、担体 1 に担持された貴金属 3 と、から構成した。貴金属 3 の移動が酸化物粒子 2 によって規制されると考えられ、貴金属 3 の粒成長が抑制される。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】**  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物よりなる担体と、該担体に担持された Al, Ni, 及び Fe から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物からなる酸化物粒子と、該担体に担持された貴金属と、からなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

**【請求項 2】** 前記酸化物粒子は前記貴金属に対して重量比で 0.4 倍以上かつ 2 倍以下担持されている請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

**【請求項 3】** 前記  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物はアルコキシド法又は共沈法により製造された請求項 1 又は請求項 2 に記載の排ガス浄化用触媒。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、自動車のエンジンなどからの排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは耐久性に優れた排ガス浄化用触媒に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中の CO 及び HC の酸化と  $\text{NO}_x$  の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

**【0003】** 排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  などが用いられることが多い。また排ガスの雰囲気変動を緩和するために、酸素吸蔵放能をもつ  $\text{CeO}_2$  を添加することも知られている。 $\text{CeO}_2$  は酸化雰囲気下で酸素を貯蔵し、還元雰囲気下で酸素を放出する酸素ストレージ能 (以下 OSC という) をもち、これにより排ガス中の酸素濃度が変動しても安定した浄化活性が得られる。

**【0004】** さらに近年の排ガス規制の強化により、エンジン始動からごく短い時間にも排ガスを浄化する必要性がきわめて高くなっている。そのためには、より低温で触媒を活性化し、排出規制成分を浄化しなければならない。中でも Pt などを  $\text{CeO}_2$  に担持した触媒は、低温から CO を浄化する性能に長けている。したがってこのような触媒を三元触媒などと組み合わせて用いれば、CO が低温で着火されるため、排ガス中の CO が Pt に吸着して Pt の活性が低下するという Pt の CO 吸着被毒が緩和され、HC の着火性が向上する。また触媒表面の暖機が促進されるため、低温域から HC を浄化することができる。

**【0005】** また Pt などを  $\text{CeO}_2$  に担持した触媒では、水性ガスシフト反応によって低温域で  $\text{H}_2$  が生成される。したがってこのような触媒を三元触媒などと組み合わせて用いれば、生成した  $\text{H}_2$  を還元剤として  $\text{NO}_x$  との反応に利用することにより、低温域から  $\text{NO}_x$  を還元浄化すること

ができるようになる。

**【0006】** しかし  $\text{CeO}_2$  に貴金属を担持した触媒においては、高温の排ガスに長時間晒されると  $\text{CeO}_2$  にシンタリングが生じ、比表面積の低下とともに担持されている貴金属に粒成長が生じるために、活性が低下するという不具合があった。

**【0007】** そこで特開平 8-215569 号公報には、金属アルコキシドから調製された  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物を用いる技術が開示されている。金属アルコキシドからゾルゲル法により調製された  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物は、Ce と Zr とが原子又は分子レベルで複合化されて固溶体となっているため、耐熱性が向上し初期から耐久後まで高い OSC が確保される。

**【0008】**

**【発明が解決しようとする課題】** ところが、近年のエンジン性能の向上と高速走行の増加に伴い、排ガス温度が著しく上昇し、使用時の排ガス浄化用触媒の温度も従来に比べてさらに上昇している。そのため特開平 8-215569 号公報に記載の排ガス浄化用触媒であっても、高温が長時間作用すると貴金属に粒成長が生じることが明らかとなった。これは、担持されている貴金属粒子が担体に固定されておらず、自由に移動できることが原因であると考えられる。

**【0009】** また例えば  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物に Pt を担持した触媒においては、Pt の吸着特性が特に強く発現されるために、Pt の CO 被毒が生じやすいことが明らかとなっている。

**【0010】** 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、担持されている貴金属粒子の粒成長を抑制し、かつ貴金属の CO 被毒を抑制することを目的とする。

**【0011】**

**【課題を解決するための手段】** 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物よりなる担体と、担体に担持された Al, Ni, 及び Fe から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物からなる酸化物粒子と、担体に担持された貴金属と、からなることにある。

**【0012】** 本発明の排ガス浄化用触媒において、酸化物粒子は貴金属に対して重量比で 0.4 倍以上かつ 2 倍以下担持されていることが望ましい。また  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物は、アルコキシド法又は共沈法により製造されたものであることが望ましい。

**【0013】**

**【発明の実施の形態】** 本発明の排ガス浄化用触媒は、図 1 に模式的に示すように、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物よりなる担体粒子 1 に、酸化物粒子 2 と貴金属粒子 3 とが担持されている。そのため高温が作用して貴金属粒子 3 が担体粒子 1 上を移動しようとしても、酸化物粒子 2 の存在によって移動が規制されると考えられ、これにより貴金属粒子 3 の粒成長が抑制される。また理由は不明である

が、酸化物粒子 2 が  $Al_2O_3$  粒子である場合には、その担持によって貴金属の CO 被毒が抑制される。したがって本発明の排ガス浄化用触媒は、高温耐久後の浄化活性低下が抑制され耐久性に優れている。

【0014】担体は、 $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物よりなる。この  $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物は、アルコキシド法又は共沈法により製造されたものであることが望ましい。アルコキシド法では、セリウムアルコキシドとジルコニウムアルコキシドの混合物を加水分解後に焼成することで  $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物が得られる。あるいは  $CeO_2$  粉末にジルコニウムアルコキシドを含浸させ、それを加水分解後に焼成しても  $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物を製造することができる。また共沈法では、水溶性セリウム塩と水溶性ジルコニウム塩の混合溶液にアルカリ物質を添加することで前駆体を共沈させ、その共沈物を焼成することで  $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物が得られる。

【0015】このような製造方法で製造された  $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物では、 $ZrO_2$  の少なくとも一部が  $CeO_2$  に固溶した固溶体が形成されているため、耐熱性が向上し初期から耐久後まで高い OSC が確保される。

【0016】 $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物よりなる担体における  $CeO_2$  と  $ZrO_2$  の構成比は、モル比で  $Ce/Zr = 7/3 \sim 3/7$  の範囲とするのが望ましい。 $CeO_2$  がこの範囲より少ないと OSC が低くて実用的でなく、 $ZrO_2$  がこの範囲より少ないと耐熱性が低下するため高温時に担体にシンタリングが生じるようになる。

【0017】この担体の一次粒子の平均粒径は、2~20 nm の範囲であるのが好ましい。平均粒径がこの範囲より大きいと比表面積が小さくなって活性が低下し、平均粒径がこの範囲より小さくなると高温時にシンタリングが生じる場合がある。

【0018】上記担体に担持された酸化物粒子は、Al, Ni, 及び Fe から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物から構成される。中でも貴金属の粒成長の抑制効果が大きく、貴金属の CO 被毒抑制効果にも優れた  $Al_2O_3$  が特に好ましい。

【0019】また上記担体に担持された貴金属は、Pt, Pd, Ir, Ru などの一種又は複数種を用いることができる。中でも活性が高い Pt を必須として担持することが望ましい。この貴金属の担持量は、触媒中に 0.1~20 重量%とすることができる。担持量がこの範囲より少ないと実用的な活性が発現せず、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともに貴金属が粒成長しやすくなるので好ましくない。なお Rh は、 $CeO_2-ZrO_2$  複合酸化物に固溶して活性が消失するため好ましくない。

【0020】酸化物粒子は貴金属に対して重量比で 0.4 倍以上かつ 2 倍以下で担持されていることが望ましい。つまり貴金属の担持量を上記範囲とすれば、触媒中に 0.04 重量%以上かつ 40 重量%以下の範囲で担持されていることが望ましい。酸化物粒子の担持量がこの範囲より少

ないと、酸化物粒子を担持した効果の発現が困難となる。また酸化物粒子をこの範囲より多く担持すると、担体の量が相対的に減少する結果 OSC が低下して活性が低下してしまう。

【0021】酸化物粒子と貴金属とは、共に高分散で担持されていることが望ましい。しかも、酸化物粒子が貴金属を覆うことがないように担持されていることが望ましい。このように担持するには、貴金属を先に担持しておいてから酸化物粒子を担持してもよいが、酸化物粒子を先に担持した後に貴金属を担持することが望ましい。これにより貴金属が酸化物粒子に覆われるのを確実に回避できるので、活性を効率よく発現させることができる。

【0022】担体に酸化物粒子を担持するには、酸化物粒子を構成する金属の水溶性塩を溶解した水溶液中に担体粉末を混合しておき、アルカリ物質の添加によって沈殿を析出させた後に焼成する方法がある。また酸化物粒子を構成する金属のアルコキシドを担体表面に付着させ、それを加水分解後に焼成する方法で担持することもできる。

【0023】また貴金属を担持するには、貴金属化合物の溶液を担体と接触させて担持する吸着担持法、担体に貴金属化合物の溶液を含浸させて担持する吸水担持法など、公知の方法を利用することができる。なお、貴金属は少なくとも担体に担持されていればよく、貴金属の一部が酸化物粒子に担持されていてもよい。

【0024】なお貴金属化合物の水溶液中に酸化物粒子を構成する金属の水溶性塩を混合しておき、沈殿法によって貴金属と酸化物粒子を同時に担持する方法もあるが、この場合には析出した沈殿中に貴金属が取り込まれる確率が高まり、酸化物粒子で覆われる貴金属が多くなって活性が著しく低くなるので好ましくない。

【0025】本発明の排ガス浄化用触媒を実用的な触媒とするには、酸化物粒子と貴金属を担持した担体からなる触媒粒子の集合体である触媒粉末とし、それをベレット状に成形すればベレット触媒として用いることができる。また耐熱性のハニカム状あるいはフォーム状の基材の表面に、触媒粉末を含むスラリーを用いてウオッシュコートすることでコート層を形成してモノリス触媒として用いることもできる。なお本発明の触媒粉末のみから実用的な触媒を形成してもよいし、本発明にいう担体の粉末と  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  などの粉末を混合し、それに酸化物粒子と貴金属を担持して触媒を形成することもできる。

【0026】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0027】(実施例 1) 硝酸セリウムと硝酸ジルコニウムを  $Ce/Zr$  (原子比) で 0.5/0.5 となるように混合した水溶液を調製し、攪拌しながらアンモニア水を滴下

・中和して沈殿を生成した。得られた沈殿を濾過・洗浄し、乾燥後大気中にて 400℃で 5 時間焼成して  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物粉末を調製した。

【0028】所定濃度の硝酸アルミニウム水溶液を用意し、この  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物粉末 30 g を混合して攪拌しながらアンモニア水を滴下・中和して沈殿を析出させた。この懸濁液を濾過・洗浄し、乾燥後大気中にて 400℃で 5 時間焼成して、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物粉末の表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を担持した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の担持量は 0.07 g である。

【0029】この  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を担持した  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物粉末の全量に、所定濃度のジニトロジアミン白金水溶液の所定量を含浸させ、蒸発・乾固後、120℃で 120 分乾燥し 450℃で 120 分焼成して Pt を担持した。Pt の担持量は 0.15 g である。

ガス種	$\text{C}_3\text{H}_8$ (ppmC)	CO (ppm)	NO (ppm)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{H}_2\text{O}$ (%)	$\text{N}_2$
濃度	2400	1200	2400	14	0.4	3	残部

【0033】(実施例 2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の担持量を 0.15 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒粉末を調製し、同様にしてペレット触媒とした後、同様にして HC、CO 及び  $\text{NO}_x$  の初期及び耐久後の 50% 浄化温度を測定した。結果を図 2～図 3 に示す。

【0034】(実施例 3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の担持量を 0.30 g としたこと以外は実施例 1 と同様にして触媒粉末を調製し、同様にしてペレット触媒とした後、同様にして HC、CO 及び  $\text{NO}_x$  の初期及び耐久後の 50% 浄化温度を測定した。結果を図 2～図 3 に示す。

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
Pt 粒径 (nm)	6.9	6.5	5.2	8.1

【0038】<評価>表 2 より、各実施例では比較例に比べて Pt 粒径が微細化していることがわかり、この結果は図 2～3 の結果と高い相関関係にあることから、各実施例の排ガス浄化用触媒が高温耐久後にも高い活性を示すのは、Pt の粒成長が抑制されたことによるものであることが確認された。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の担持によって Pt の CO 被毒が抑制されたことも、各実施例の触媒が高温耐久後にも高い活性を示す一因と考えられる。

【0039】そして各実施例どうしの比較から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  担持量が 0.07 g (Pt に対して 0.46 倍) 程度が特に耐久性に優れ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  担持量が多くなるにつれて耐久性が低下しているため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  担持量は Pt に対して重量比で 0.4 倍以上かつ 2 倍以下の範囲が好ましいと考えられる。

【0040】

【0030】得られた触媒粉末を圧粉成形して粒径 0.5～1.7mm のペレット触媒を調製した。このペレット触媒を評価装置に 3 g 充填した。そして表 1 に示すモデルガスを空間速度  $6 \times 10^5 \text{h}^{-1}$  で流通させながら、25℃/分の昇温速度で室温から 500℃まで昇温し、その間の HC、CO 及び  $\text{NO}_x$  の浄化率を連続的に測定して、それぞれの初期 50% 浄化温度を算出した。結果を図 2 に示す。

【0031】次に上記ペレット触媒に対して、空気中にて 900℃で 5 時間保持する耐久試験を施した。耐久試験後のペレット触媒を評価装置に 3 g 充填し、上記と同様にして HC、CO 及び  $\text{NO}_x$  の耐久後 50% 浄化温度を算出した。結果を図 3 に示す。

【0032】

【表 1】

【0035】(比較例)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を担持しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして触媒粉末を調製し、同様にしてペレット触媒とした後、同様にして HC、CO 及び  $\text{NO}_x$  の初期及び耐久後の 50% 浄化温度を測定した。結果を図 2～図 3 に示す。

【0036】なお、耐久試験後の各実施例及び比較例の触媒について、Pt の粒径を CO 吸着法により測定した。結果を表 2 に示す。

【0037】

【表 2】

【発明の効果】本発明の排ガス浄化用触媒によれば、貴金属粒子の粒成長が抑制され、かつ貴金属の CO 被毒が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例の触媒の構成を模式的に示す説明図である。

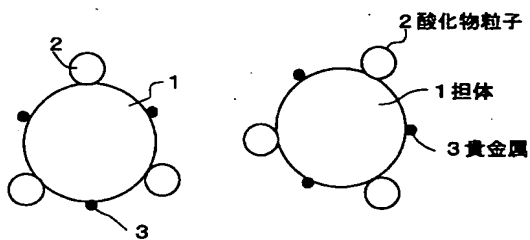
【図 2】実施例及び比較例の触媒における初期の 50% 浄化温度を示すグラフである。

【図 3】実施例及び比較例の触媒における耐久後の 50% 浄化温度を示すグラフである。

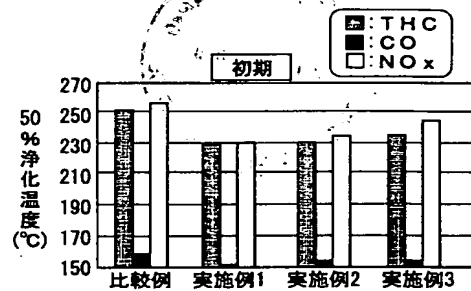
【符号の説明】

1 : 担体粒子                      2 : 酸化物粒子                      3 : 貴金属粒子

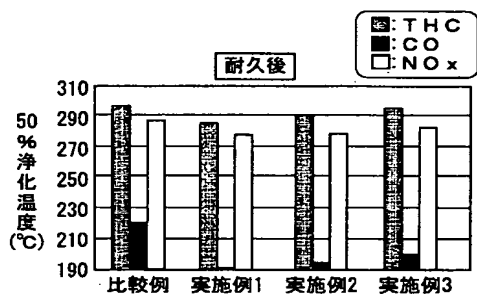
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム (参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X  
 BA08X BA19X BA30X BA31Y  
 BA32Y BA33Y BA36Y BA38Y  
 BA41X BA42X BB01  
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B  
 BA05A BB02A BB02B BB04A  
 BB06A BB06B BC43A BC43B  
 BC51A BC51B BC66A BC68A  
 BC69A BC70A BC72A BC74A  
 BC75A BC75B CA03 CA09  
 EA01Y EB18Y FA01 FB08  
 FB09 FC08

BEST AVAILABLE COPY



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**